

BIOSORCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS A PARTIR DE AGUAS CONTAMINADAS EMPLEANDO RECURSOS LIGNOCELULÓSICOS

M.C. Basso, A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía - PINMATE-
Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.
Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

Se examinó la factibilidad de emplear palos de yerba mate y cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* con el fin de remover iones Cd (II) a partir de soluciones acuosas diluidas utilizadas como modelo de aguas contaminadas con bajas concentraciones de metales. Se analizó el efecto de la dosis de muestra sobre el comportamiento de biosorción de los materiales lignocelulósicos en condiciones de equilibrio. Las isotermas de sorción de iones Cd (II) se representaron satisfactoriamente mediante los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz. Se encontró que las cáscaras de semilla resultan más eficientes que los palos de yerba en todo el rango de dosis y de concentraciones evaluadas. La performance de sorción de las cáscaras es superior a la de un carbón activado usado como referencia y equipara la de una macroalga marina. Los resultados indican que las cáscaras de semilla constituyen un material potencialmente apto para el tratamiento terciario de aguas residuales.

Palabras clave: biosorción; recursos lignocelulósicos; metales pesados.

INTRODUCCION

El agua constituye un recurso esencial para la vida. El deterioro de los recursos hídricos debido al vuelco de efluentes contaminados, en particular con metales pesados, representa una severa amenaza para la integridad de los ecosistemas y atenta directamente contra el desarrollo sustentable. En la búsqueda de soluciones tecnológicas adecuadas, la biosorción ha sido especialmente considerada como una alternativa económica y eficiente a los métodos convencionales para eliminar especies metálicas presentes en bajas concentraciones en aguas residuales (Zouboulis et al., 1999; Suh y Kim, 2000).

La tecnología de biosorción involucra el empleo de ciertas biomásas, diferentes microorganismos y macroalgas, cuya habilidad para concentrar en sus estructuras iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos, ha sido demostrada (Figueira et al., 1997; Klimmek et al., 2001). Sin embargo, la utilización de los abundantes recursos lignocelulósicos, naturales y generados en el procesamiento de productos agroindustriales, ha sido hasta el momento escasamente investigada con este propósito (Wafwoyo et al., 1999).

Los palos de yerba mate constituyen un residuo generado como resultado del procesamiento industrial de la especie *Ilex paraguariensis*, una especie oriunda de la Argentina, Paraguay y sur de Brasil; su inclusión en la tradicional infusión resulta limitada, dado el intenso sabor amargo que éstos le confieren.

La planta *Mirabilis Jalapa*, vulgarmente conocida como “Dama de Noche”, es una especie anual, originaria de América, que se propaga con facilidad y rapidez en zonas de clima templado, invadiendo jardines y bosques. Sus semillas son alargadas y están recubiertas por una cáscara negra y dura.

En este contexto, el presente trabajo explora comparativamente la factibilidad de usar palos de yerba mate y cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa*, dos recursos lignocelulósicos seleccionados en virtud de su amplia disponibilidad y bajo costo, con el fin de remover iones metálicos a partir de soluciones acuosas diluidas modelo. Se examina la influencia de la dosis de muestra sobre la performance de estos materiales en la biosorción de iones Cd (II). Su performance se compara con la de una macroalga marina y la de una muestra de carbón activado comercial, escogidos como referencia. Por otra parte, se determinan las isotermas de biosorción de cadmio para los dos materiales lignocelulósicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon muestras de palos de yerba mate (YM), provistas por la empresa Mate Larangeira Mendes S.A., que comercializa la marca Cruz de Malta, y de cáscaras de semillas de *Mirabilis Jalapa* (SM), recolectadas en un terreno de la ciudad de Miramar, provincia de Buenos Aires. Los materiales se molieron y tamizaron, seleccionándose las fracciones con diámetro de partícula promedio de 175 μm ; finalmente se secaron en estufa a 40 °C, hasta peso constante, con el fin de eliminar su contenido de humedad y se utilizaron en los ensayos de caracterización y biosorción.

La caracterización química de los materiales se llevó a cabo mediante análisis próximo y elemental. El primero comprende la determinación de los contenidos de volátiles, carbono fijo y cenizas, y se realizó de acuerdo con las correspondientes normas ASTM (American Society for Testing and Materials). Para el análisis elemental, que consiste en la determinación de los porcentajes de C, H, N, S y O, se usó un instrumento Carlo Erba EA 1108. Asimismo, se evaluó el contenido de los biopolímeros que conforman mayoritariamente la estructura de los materiales estudiados, es decir lignina y holocelulosa (hemicelulosa + celulosa), procediendo según los métodos estándar TAPPI. Los resultados alcanzados se informan en la Tabla 1.

Muestra	Palos de yerba mate	Cáscaras de semilla de <i>Mirabilis Jalapa</i>
<u>Análisis próximo</u> ^a [%]		
Materiales volátiles	72.0	56.8
Carbono fijo	24.9	39.5
Cenizas	3.1	3.7
<u>Análisis elemental</u> ^b [%]		
Carbono	46.4	48.3
Hidrógeno	5.9	6.1
Nitrógeno	1.2	1.4
Oxígeno ^c	46.5	44.2
<u>Composición biopolimérica</u> ^d [%]		
Holocelulosa	82	58
Lignina	18	42

^a Base seca. ^b Base seca, libre de cenizas. ^c Estimado por diferencia. ^d Base seca, libre de extractivos.

Tabla 1. Caracterización química de las muestras de palos de yerba mate y de cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa*.

Las experiencias de biosorción consistieron, en primer término, en el estudio del efecto de la dosis de sorbente sobre la performance de las muestras YM y SM en la remoción de iones Cd (II). Con este propósito, se contactaron diferentes masas de muestra (0.1 – a 1 g) con 100 ml de una solución acuosa modelo de la especie metálica, con una concentración inicial de 1.8×10^{-4} M. Las suspensiones resultantes se agitaron a temperatura constante (28 °C) durante 7 horas, lapso en el que se alcanzaba el equilibrio en todos los sistemas, como se constató a partir de ensayos preliminares realizados a diferentes tiempos de contacto prolongados. Posteriormente, se determinó la concentración de iones Cd (II) en la solución usando un electrodo de ión selectivo Cole Parmer 27502 – 07.

Con fines comparativos, se realizaron ensayos de biosorción empleando muestras de *Corallina officinalis* (COR), una macroalga marina, perteneciente a la división de algas rojas, con buena capacidad de remoción de iones metálicos (Basso et al., 2002). Estas se recolectaron frescas en las playas de Miramar, se secaron al sol y se cortaron, seleccionándose las fracciones con diámetro de partícula de 175 μm ; luego se trataron con HCl de concentración 14 M durante 3 horas, enjuagando luego con agua destilada. Dicho pretratamiento se llevó a cabo con el objeto de remover los depósitos de carbonato de calcio (CaCO_3) presentes en la estructura del alga, ya que su solubilización podría causar la precipitación de los hidróxidos metálicos. Posteriormente, las muestras se secaron a 40 °C, hasta peso constante. Además, se emplearon muestras de un carbón activado comercial, puesto que éste constituye un adsorbente convencional para el tratamiento de aguas residuales. Se seleccionó un carbón activado comercial (CC) de bajo costo, entre los recomendados para la remoción de especies metálicas del agua; éste se caracterizó texturalmente de acuerdo con los procedimientos informados con anterioridad (Basso et al., 2002). Se determinaron valores de área BET y de volumen total de poros de 1043 m^2/g y 0.9 cm^3/g , respectivamente.

Se determinaron también las isotermas de biosorción de Cd (II) para las muestras YM y SM, contactando una dosis fija de muestra (0.3 g/ 100 ml) con soluciones acuosas modelo de dicha especie metálica con una concentración inicial variable entre 4.5×10^{-5} y 8.9×10^{-4} M. Se trabajó a 28 °C y pH 5.8. Luego de un tiempo de contacto de 7 horas, período para el que se verificaron condiciones de equilibrio, las suspensiones se filtraron y se analizó la concentración de Cd (II) remanente en solución según se especificó previamente.

Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado, como mínimo. Se emplearon blancos libres de metal y de sorbente, como control.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 ilustra el efecto de la variación de la dosis de muestra de sorbente sobre la remoción de iones Cd (II) para las muestras YM y SM. Las curvas representan el porcentaje de las especies metálicas biosorbidas, en el equilibrio, en función de la dosis de muestra empleada.

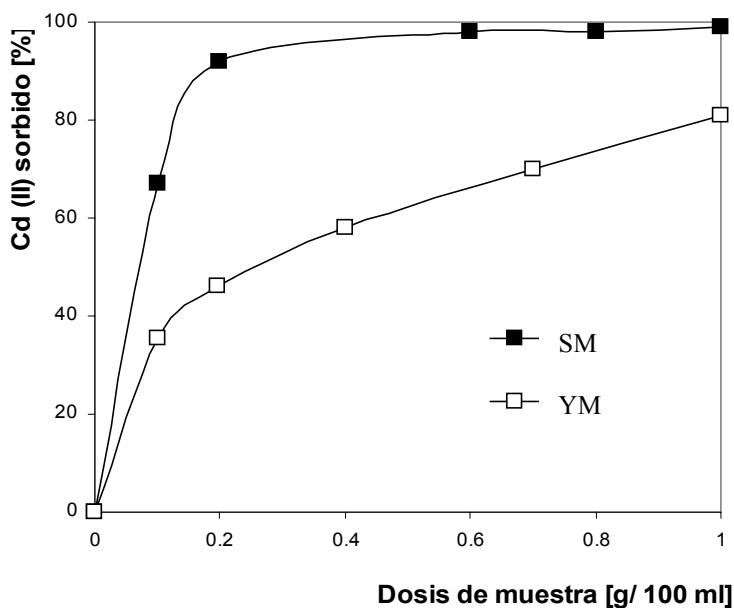


Figura 1. Efecto de la dosis de sorbente sobre la biosorción de iones Cd (II), en el equilibrio, para las muestras de palos de yerba (YM) y cáscaras de semillas (SM). Condiciones: concentración inicial = 0.18 mM; pH = 5.8; temperatura = 28 °C; tiempo de contacto = 7 h.

A partir de la Figura 1 puede notarse que las dos muestras exhiben una sorción apreciable de iones Cd (II). Para una concentración inicial fija de 1.8×10^{-4} M, el aumento de la dosis de sorbente conduce a incrementar la captura de las especies metálicas, probablemente como consecuencia de la creciente disponibilidad de sitios activos. Sin embargo, puede advertirse que la muestra SM exhibe una mejor performance de sorción que la muestra YM en todo el rango de dosis de muestra aplicadas. La primera alcanza una remoción prácticamente total de los iones Cd (II) para dosis superiores a 0.3 g/ 100 ml, en tanto que la última no supera el 80 % de biosorción, incluso para la máxima dosis del rango (1 g/ 100 ml).

En la Figura 2 se presentan, comparativamente, los resultados obtenidos para la sorción de iones cadmio a partir de una solución de concentración inicial fija de 1.8×10^{-4} M, en condiciones de equilibrio, para las muestras de los materiales lignocelulósicos (YM y SM), del alga *Corallina* (COR) y del carbón activado (CC), utilizando dosis de 1 g/ 100 ml.

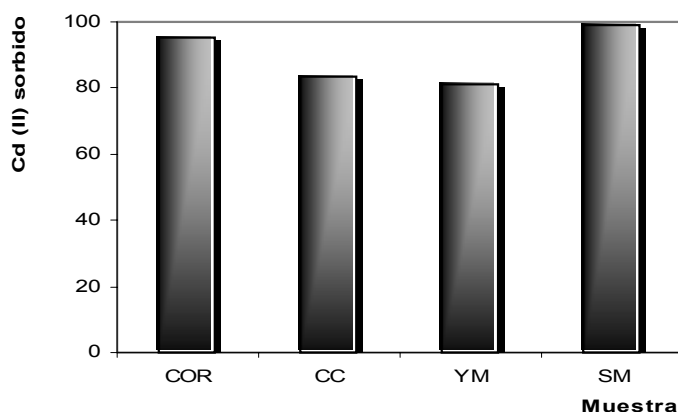


Figura 2. Comparación de la performance de las muestras de palos de yerba (YM), cáscaras de semilla (SM), *Corallina officinalis* (COR) y carbón activado (CC) en la sorción de iones Cd (II), en condiciones de equilibrio. Condiciones: concentración inicial = 0.18 mM; pH = 5.8; temperatura = 28 °C; tiempo de contacto = 7 h; dosis de muestra = 1 g/ 100 ml.

Los resultados de la Figura 2 indican que, en las condiciones experimentales preestablecidas, la muestra YM presenta la menor eficiencia de remoción de los iones metálicos, si bien ésta es comparable a la determinada para la muestra del carbón activado comercial. Asimismo, la sorción alcanzada por la muestra SM resulta considerablemente mayor que la determinada para el carbón activado y ligeramente superior a la de la muestra de *Corallina*.

Los datos correspondientes a las isotermas de biosorción de iones Cd (II) sobre las muestras YM y SM se representaron mediante los modelos de Langmuir (ecuación 1) y Radke – Prausnitz (ecuación 2) (Cooney, 1999):

$$q_e = \frac{K X_m C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{K_R X_{mR} C_e}{1 + K_R C_e^b} \quad (2)$$

En las expresiones (1) y (2), q_e representa la cantidad de iones metálicos sorbida por unidad de masa de sorbente en el equilibrio y C_e , la concentración de equilibrio de las especies metálicas en solución. X_m y K son los parámetros característicos del modelo de Langmuir, relacionados con la máxima capacidad de sorción y la intensidad de sorción, respectivamente, mientras que X_{mR} , K_R y b son los correspondientes al modelo de Radke – Prausnitz. El significado físico de X_{mR} , K_R equivale al de X_m y K , respectivamente, en tanto que el exponente b , constituye un factor empírico de corrección.

Los parámetros característicos de los modelos aplicados se estimaron mediante análisis de regresión no lineal, minimizando la función objetivo (FO) definida como el cuadrado del error, según:

$$FO = \sum_{i=1}^N (q_{ei,exp} - q_{ei,calc})^2 \quad (3)$$

donde N es el número de puntos experimentales y $q_{ei,exp}$ y $q_{ei,calc}$, la cantidad de soluto sorbida por unidad de masa de sorbente, en el equilibrio, determinada experimentalmente y calculada, respectivamente.

En la Tabla 2 se consignan los parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz estimados para la biosorción de iones Cd (II) sobre las muestras YM y SM, como así también los valores correspondientes a la desviación estándar (s).

Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Radke-Prausnitz			
	X_m [mmol/g]	K [l/mmol]	s [%]	X_{mR} [mmol/g] $[mmol/l]^{b-1}$	K_R [mmol/l] ^b	b	s [%]
YM	0.51	40.2	1.45	0.51	34.6	1.02	1.33
SM	0.44	151.9	1.57	0.43	120.3	1.03	1.36

Tabla 2. Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz, estimados para la biosorción de iones Cd (II) sobre las muestras YM y SM.

Comparando los valores de s calculados para los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz, resulta que este último representa en forma ligeramente más satisfactoria el comportamiento de los diferentes sistemas estudiados. No obstante, los valores de X_m y X_{mR} son muy similares y revelan la misma tendencia, en tanto que los parámetros K y K_R son del mismo orden de magnitud. La capacidad máxima de biosorción estimada para la muestra SM es significativamente mayor que la de la muestra YM. Asimismo, la primera evidencia una afinidad por los iones cadmio levemente superior a la de esta última.

La presencia de funcionalidades oxigenadas de naturaleza ácida o polarizable en la estructura del sorbente, principalmente grupos carboxilos, carbonilos, fenoles y lactonas, favorece la captación de cationes metálicos (Boehm, 1994; Budinova et al., 1994; Toles et al., 1999). En los materiales lignocelulósicos, los grupos hidroxilo fenólicos, exclusivos de la lignina, podrían constituir sitios activos para la sorción de las especies metálicas (Gravitis et al., 1999; Fiol et al., 2002). Esto podría explicar la mayor eficiencia en la remoción de iones Cd (II) determinada para la muestra SM, cuyo contenido de lignina es superior al de la muestra YM (Tabla 1).

La muestra SM, cuyo contenido de lignina es superior al determinado para la muestra YM (Tabla 1), resultaría entonces la más eficiente en la remoción de los iones Cd (II).

En la Figura 3 se presenta el ajuste de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz a las isothermas de biosorción de iones Cd (II) sobre las muestras YM y SM.

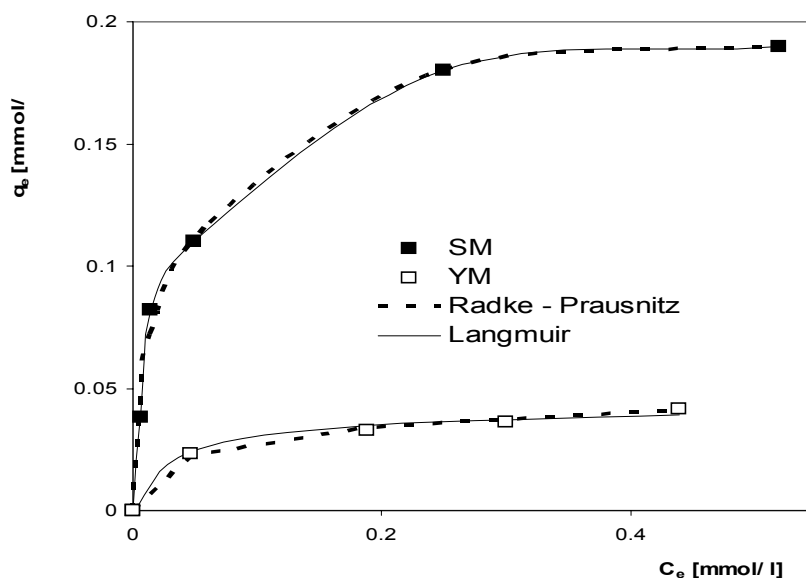


Figura 3. Isothermas de biosorción de iones Cd (II) para las muestras de palos de yerba (YM) y cáscaras de semilla (SM). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz (líneas). Condiciones: concentración inicial = 0.045 – 0.89 mM; pH = 5.8; temperatura = 28 °C; tiempo de contacto = 7 h; dosis de muestra = 0.3 g/ 100 ml.

Como puede observarse en la Figura 3, los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz describen adecuadamente y en forma análoga la biosorción de las especies metálicas para todo el rango de concentraciones estudiado. Además, la performance de sorción de iones Cd (II) de la muestra SM supera a la de la muestra YM en todo el rango de concentraciones estudiado.

CONCLUSIONES

Las cáscaras de semillas de *Mirabilis Jalapa* exhiben una considerable capacidad de biosorción de iones Cd (II) a partir de soluciones acuosas diluidas. Este material alcanza una remoción prácticamente completa de las especies metálicas, para dosis de muestra mayores que 0.3 g/ 100 ml, superando la performance de los palos de yerba mate, de un carbón activado comercial y de una macroalga marina empleados como referencia.

Las isothermas de biosorción de Cd (II) sobre los palos de yerba y las cáscaras de semilla se representan satisfactoriamente y en forma similar mediante los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz. Los parámetros característicos estimados, vinculados con la máxima capacidad de sorción y la intensidad de sorción, también revelan que las cáscaras de semilla resultan más efectivas que los palos de yerba para la captura de las especies metálicas.

Los resultados alcanzados indican que las cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa*, un recurso renovable y fácilmente disponible, resultan altamente eficientes en la remoción de iones metálicos a partir de soluciones acuosas diluidas, sugiriendo su conveniente empleo como sorbentes alternativos en el tratamiento terciario de aguas residuales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET, la Universidad de Buenos Aires y ANPCyT.

NOMENCLATURA

b	coeficiente, modelo de Radke – Prausnitz (Ecuación 2).
C_e	concentración de Cd (II) en solución, en condiciones de equilibrio [mmol/ g].
FO	función objetivo (Ecuación 3).
K	intensidad de sorción, modelo de Langmuir [l/ mmol] (ecuación 1).

K_R	intensidad de la sorción, modelo de Radke – Prausnitz (Ecuación 2) $[\text{mmol/l}]^b$.
N	número de puntos experimentales.
q_e	cantidad de Cd (II) sorbida por unidad de masa de sorbente, en condiciones de equilibrio $[\text{mmol/g}]$.
s	desviación estándar [%].
X_m	capacidad máxima de sorción, modelo de Langmuir $[\text{mmol/g}]$.
X_{mR}	capacidad máxima de sorción, modelo de Radke – Prausnitz (Ecuación 2) $[\text{mmol/g}] [\text{mmol/l}]^{b-1}$.

Subíndices

calc	calculado.
exp	experimental.

REFERENCIAS

- Basso M.C., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2002). Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 15, 3580-3585.
- Boehm H.P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 22, 759-769.
- Budinova T.K., Gergova K.M., Petrov N.V., Minkova V.N. (1994). Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 60, 177-182.
- Cooney D.O. (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. CRC Press LLC: Boca Raton, Florida.
- Figueira M.M., Volesky B., Ciminelli V.S.T. (1997). Assessment of interference in biosorption of heavy metal. *Biotech. Bioeng.* 54, 344-349.
- Fiol N., Clascula J., Martínez M., Mirales N., Poch J., Serarol J. (2002). Biosorption of Cr (VI) using low cost sorbents. *Env. Chem. Letters* 1, 135-136.
- Gravitis J., Suzuki O., Bikovens A., Kokorevics G., Zakis E., Chirkova E. (1999). Wood, biologically decayed wood and modified lignins as heavy metal ions sorbents. <http://www.ias.unu.edu/research-prog/unuzeri/Heavy-metals.pdf>
- Klimmek S., Stan H.J., Wilke A., Bunke G., Buchholz R. (2001). Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4283-4288.
- Suh J.H., Kim D.S. (2000). Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb^{+2} from aqueous solutions. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 75, 279-287.
- Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. (1999). Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons. *Carbon* 37, 1207-1214.
- Walfwoyo W., Seo C.W., Marshall W.E. (1999). Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 74, 1117-1124.
- Zouboulis A.I., Rousou E.G., Kostas A.M., Hancock I.C. (1999). Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 74, 429-436.

ABSTRACT

The feasibility of using stems from yerba mate leaves and seed hulls to remove Cd (II) ions from dilute aqueous solutions as model of low – metal concentration wastewater was examined. The effect of sample's dose on the biosorption behavior of these lignocellulosic materials under pre – established equilibrium conditions was investigated. Cd (II) ions sorption isotherms were fully represented by the Langmuir and Radke – Prausnitz models. The seed hulls showed a higher efficiency than the leaves' stems over the entire range of sample's doses and concentrations explored. The sorption performance of the seed hulls was even superior to that determined for an activated carbon used as reference, and similar to the one shown by a marine macroalgae. The results indicate that the seed hulls constitute a potentially adequate material for the tertiary treatment of wastewater.

Keywords: biosorption; lignocellulosic materials; heavy metals.